

⑩ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

Behördenstempel

⑪

Offenlegungsschrift 25 50 686

⑫

Aktenzeichen: P 25 50 686.9

⑬

Anmelddetag: 12. 11. 75

⑭

Offenlegungstag: 17. 3. 77

⑯

Unionspriorität:

⑰ ⑱ ⑲ 11. 9. 75 Schweiz 11797

⑳

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung eines Katalysators

㉑

Anmelder: Lonza AG, Gampel, Wallis (Schweiz)

㉒

Vertreter: Wirth, P., Dipl.-Ing.; Dannenberg, G.E.M., Dipl.-Ing.;
Schmied-Kowarzik, V., Dr.; Weinhold, P., Dr.; Gudel, D., Dr.;
Pat.-Anwälte, 6000 Frankfurt

㉓

Erfinder: Fontana, Pietro, Dipl.-Ing. Dr., Schaffhausen (Schweiz);
Stefani, Giancarlo, Dr., Bergamo (Italien)

PATENTANWÄLTE

2550686

Dipl.-Ing. P. WIRTH · Dr. V. SCHMIED-KOWARZIK

Dipl.-Ing. G. DANNENBERG · Dr. P. WEINHOLD · Dr. D. GUDEL

TELEFON (0611) 281134
287014

6 FRANKFURT/M.
GR. ESCHENHEIMER STR. 39

LP 1162

Wd/wz

Lonza AG
Gampel/Wallis
(Geschäftsleitung: Basel)
Schweiz

Verfahren zur Herstellung eines Katalysators

709811/0932

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators mit einem Gehalt an Oxyden der Metalle Ti und V für Oxydationsreaktionen in der Gasphase, insbesondere für die Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Oxydation von o-Xylool oder Naphthalin sowie die Verwendung des nach dem Verfahren erhaltenen Katalysators, insbesondere für die Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Oxydation von o-Xylool mit Luft.

Es ist bekannt, Mischungen bzw. Verbindungen aus Oxyden des Vanadins und Titans als Katalysatoren für die Oxydation aromatischer und ungesättigter Kohlenwasserstoffe zu verwenden. Zu diesen Basisoxyden werden meist noch geringe Mengen weiterer Metalloxyde, wie z.B. Oxyde von Silber, Eisen, Cobalt, Nickel, Chrom, Molybdän und Wolfram als Promotoren bzw. Moderatoren, zugefügt.

Die Katalysator-Mischungen werden gewöhnlich in Form von Ueberzügen auf inerten Trägern eingesetzt. Dabei wird meist eine Dispersion der Metalloxide und -salze auf dem Träger aufgebracht.

Ein typischer Katalysator des Standes der Technik für die Herstellung von Phthalsäureanhydrid besteht zu mehr als der Hälfte aus Titandioxid und zum geringeren Teil aus Vanadium-pentoxid und enthält meist noch geringe Mengen von Promotoren und Moderatoren ganz verschiedener Art.

- 3 -

Zur Herstellung solcher Katalysatoren wird in einer meist wässrigen Lösung oder Suspension einer Vanadiumverbindung und gegebenenfalls einer oder mehrerer weiterer Metallverbindungen, Titandioxid in Form seines Hydrates und/oder als Anatas aufgeschlämmt. Die erhaltene Suspension wird dann unter gleichzeitigem Erhitzen auf den Träger aufgebracht. Dies kann beispielsweise in einer Drehtrommel erfolgen, wobei die Flüssigkeit entweder auf einmal zu Beginn oder sukzessive zum trockenen Träger zugegeben werden kann. Der beschichtete Katalysator wird dann meist einer Kalzinierungsbehandlung bei 200 - 600°C unterworfen, wobei das Bindemittel, falls vorhanden, verbrannt und die Aktivmasse formiert wird.

Durch geeignete Wahl des Mischungsverhältnisses der beiden Hauptkomponenten sowie durch Zugabe geeigneter Zusatzkomponenten können Katalysatoren erhalten werden, die recht hohe Ausbeuten an Phthalsäureanhydrid (PSA) geben.

Diese Katalysatoren haben jedoch nie vollständig befriedigen können, da ihre Lebensdauer relativ beschränkt ist. Im allgemeinen wird schon nach relativ kurzer Zeit ein beträchtlicher Abfall der Ausbeute festgestellt, wobei dann ziemlich bald der Katalysator ausgewechselt werden muss, da der Betrieb der Anlage infolge ungenügender Ausbeute unwirtschaftlich wird.

Der Punkt der Unwirtschaftlichkeit wird beispielsweise bei der PSA-Herstellung schon beim Rückgang der Ausbeute um wenige Prozente erreicht. Selbstverständlich verursacht ein häufiger Katalysatorwechsel beträchtliche Kosten, welche nicht nur durch den Verlust des Katalysators bedingt sind, sondern auch durch den Produktionsausfall von mehreren Tagen.

Es war somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Katalysator, insbesondere für die Herstellung von PSA, zu entwickeln, der über einen längeren Zeitraum eine wirtschaftliche Ausbeute erbringt.

Ueberraschenderweise wurde nun gefunden, dass bei Verwendung von $Ti Cl_4$ in wässriger reduzierender saurer Lösung zur Beschichtung des Trägers anstelle von Titandioxid ein Katalysator mit bedeutend höherer Lebensdauer erhalten wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Katalysators ist also dadurch gekennzeichnet, dass ein inertes Trägermaterial bei $150 - 300^\circ C$ mit einer reduzierenden sauren wässrigen Lösung, enthaltend Titanetetrachlorid und eine Vanadinverbindung, behandelt und anschließend zur Aktivierung auf $400 - 450^\circ C$ erhitzt wird.

Als Vanadinverbindungen können z.B. verwendet werden:
Metavanadinsäure, Vanadinchloride, Vanadinsulfat, Vanadiphosphat, ferner Vanadinacetat und -oxalat sowie Ammoniumvanadat.

Der pH der Lösung liegt unter 4, vorzugsweise im stark sauren Gebiet, insbesondere unterhalb von 1 bis 2. Zur besseren Haftung der Aktivmasse ist es von Vorteil, wenn ein Bindemittel zur Lösung zugegeben wird. Dieses sollte sich im Laufe der Beschichtungsoperation rückstandslos zersetzen und soll wasserlöslich sein. Die Beschichtung des Trägers erfolgt in diesem Falle am besten bei 220 - 260°C.

Als Bindemittel, welche zur Beschichtungslösung zugegeben werden, eignen sich Harnstoffverbindungen, wie z.B. Harnstoff oder Dicyanamide, Thioharnstoff und Cyanamidverbindungen, wie z.B. Dicyandimid, Dicyandiamid, Carbonsäurcamide oder Thiocyanate, wie Ammoniumthiocyanat. Neben diesen vorzugsweise Bindemitteln, die sich im Laufe der Beschichtungsoperation rückstandslos zersetzen, können aber auch solche eingesetzt werden, die erst vollständig bei der Aktivierung zerstellt werden. Solche sind Polymere und Copolymere des Vinylacetats. Als Comonomere können Aethylén, Maleinsäureester, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, verwendet werden. Diese Polymere und Copolymere werden als wässrige Dispersion eingesetzt.

Als reduzierende Substanzen können z.B. Glyoxal oder OH-gruppenhaltige Carbonsäuren, wie z.B. Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Apfelsäure etc. verwendet werden. Wesentliches Kriterium bei den genannten Substanzen ist, daß sie sich im Verlauf der Beschichtung restlos zersetzen.

Gute Katalysatoren ergeben solche wässrige Lösungen, die zusätzlich eine Molybdänverbindung enthalten.

Als Molybdänverbindung kommen Ammoniummolybdat und Molybdänsäuren in Frage. Besonders geeignet sind dabei Lösungen, welche so zusammengesetzt sind, daß in der Aktivschicht das Atomverhältnis von Ti und V zwischen 2,5 : 1 und 4,5 : 1 und dasjenige von V zu Mo zwischen 25 : 1 und 50 : 1 liegt.

In gewissen Fällen kann die Zugabe von soviel Kaliumsalz während der Herstellung der Katalysatorlösung, daß das Atomverhältnis von K zu Mo in der fertigen Aktivmasse 1 : 1 bis 5 : 1 beträgt, noch weitere Vorteile bringen.

Als Kaliumsalze kommen solche von anorganischen nichtoxidierenden Säuren in Frage. Solche sind z.B. Kaliumchlorid, -bromid, -jodid, -sulfat, -hydrogensulfat.

Die Beschichtung des Trägers mit der wässrigen Lösung erfolgt direkt auf den vorgeheizten Träger. Dabei wird die Lösung auf den heißen Träger in einer rotierenden Trommel aufgetropft oder aufgesprüht. Der Anteil der Aktivmasse am fertigen Katalysator sollte zwischen 1 - 10 Gew.%, vorzugsweise 3 - 7 Gew.%, liegen.

Als Trägermaterialien werden Träger verwendet, die eine möglichst geringe Porosität aufweisen, beispielsweise seien genannt: Aluminiumoxide, Siliciumoxide wie z.B. Quarz, Silikate wie z.B. Aluminiumsilikate, Porzellan oder Magnesiumsilikate oder keramische Stoffe, vorzugsweise α -Aluminiumoxid und synthetischer Steatit.

Das Trägermaterial wird normalerweise in Form von kleinen Teilchen, vorzugsweise Kugeln oder Zylindern von ca. 4 - 8 mm Durchmesser eingesetzt, welche im Festbett einen guten Gasdurchtritt gestatten. In manchen Fällen ist es von Vorteil, das Trägermaterial mit heißer konzentrierter Salzsäure zu waschen bzw. zu extrahieren.

Die Wärmebehandlung ist kritisch für die verbesserte Langzeitbeständigkeit des erfindungsgemässen Katalysators. Es ist dabei wesentlich, dass bei der Beschichtung je nach Bindemittel die passende Temperatur eingehalten wird. Ist die Temperatur zu niedrig, so ist die Zersetzung von Reduktionsmittel und Bindemittel unvollständig; ist sie zu hoch, so resultiert eine schlechte Haftung der Aktivmasse auf dem Träger.

Da ein wesentlicher Vorzug des erfindungsgemässen Verfahrens darin liegt, dass es einen Katalysator mit äusserst feinkristallinem Anatas liefert, ist es natürlich besonders wichtig, dass ein Kristallitwachstum vermieden wird.

Nach der neuen Erkenntnis der Anmelderin ist nämlich das Kristallitwachstum des Titandioxids eine Vorstufe zur Kristallstrukturänderung von Anatas zu Rutil, was mit einem Verlust der katalytischen Wirksamkeit, insbesondere bei der PSA-Herstellung, einhergeht.

Die Dauer der Aktivierungsbehandlung ist nicht besonders kritisch, jedoch sollte eine Minimaldauer von ca. 5 Stunden eingehalten werden.

Es ist selbstverständlich ohne weiteres möglich und oft sogar am zweckmässigsten, diese Wärmebehandlung direkt im Reaktor durchzuführen. Es besteht keine besondere Gefahr einer Ablösung der Aktivschicht vom Träger beim Einfüllen des unkalzinierter Katalysators in den Reaktor, sofern eine geeignete Auftragungstemperatur gewählt worden ist.

Die vorliegende Erfindung umfasst auch die Verwendung des nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen Katalysators für Oxydationsreaktionen in der Gasphase, insbesondere für die Herstellung von PSA aus o-Xylol und/oder Naphthalin durch Oxydation mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, i.a. Luft.

Diese Reaktion wird im grosstechnischen Massstab vorzugsweise in einem salzgekühlten Rohrbündelreaktor durchgeführt. Die Salzbadtemperatur liegt dabei etwa bei 330 - 400°C. Da bei höheren Temperaturen das Kristallitwachstum und der Strukturübergang des Anatas zu Rutil beschleunigt wird, ist es selbstverständlich von Vorteil, bei möglichst tiefer Salzbadtemperatur zu arbeiten, z.B. bei 330 - 380°C.

Anhand der nachfolgenden Beispiele wird die Erfindung noch genauer dargelegt.

Es wird die Herstellung von Lösungen zur Trägerbeschichtung, deren Auftragung auf den Träger, die Verwendung des Katalysators zur Herstellung von PSA aus o-Xylol sowie die Untersuchung des Katalysator nach Versuchsabbruch beschrieben.

Dabei erfolgte die Beschichtung des Trägers in einer Dragier-trommel aus rostfreiem Stahl von 358 mm Durchmesser, 267 mm Höhe und 45° Neigung mit Gasheizung. Die Lösung bzw. Suspension wurde mit Hilfe einer Membranpumpe auf den heißen Träger aufgesprührt. Man liess abkühlen und entfernte loses Pulver durch Sieben.

Der so erhaltene Katalysator-Präcursor wurde in einem Pilot-Testreaktor von 25 mm innerem Rohrdurchmesser und 3 m Länge gebracht, wobei die Füllung 2,80 m ausmachte. Die Temperatursteuerung erfolgte mit einem elektrisch beheizten Salzbad.

Die Temperatur wurde im Salzbad sowie im Rohrinnern über die gesamte Rohrlänge gemessen, so dass es möglich war, die Temperaturspitze, den sogenannten hot spot, zu bestimmen.

Zur Aktivierung wurde der beschichtete Träger unter Luftdurchsatz gleichmäßig von 280° auf 400°C erhitzt und 6 Stunden bei dieser Temperatur belassen.

Nach beendigter Calcinierung wurde auf 340 - 360°C abgekühlt und mit der Zufuhr eines o-Xylol-Luft-Gemisches begonnen. Die Herstellung und Dosierung der Mischung erfolgte durch eine Dosierpumpe, welche einen auf 150 - 160°C erhitzten Vergaser spies. Die Luft wurde aus dem Druckluftnetz der Pilotanlage zudosiert. Das Luft-o-Xylooldampf-Gemisch wurde dem Reaktor von oben zugeführt.

Das heisse Reaktionsgas wurde gekühlt, durch einen Kondensator geschickt und schliesslich mit Wasser gewaschen. Das Desublimat und die wässrige Lösung wurden auf den Gehalt an PSA und Nebenprodukten, insbesondere Phthalid, untersucht. Bekanntlich ist das Phthalid ein unteroxidiertes Zwischenprodukt, so dass dessen Auftreten als Anhaltspunkt für eine ungenügende Aktivität des Katalysators dienen kann. Die Ausbeute wurde auf 96%iges o-Xylol bezogen. Während des Versuches wurde regelmässig die Salzbadtemperatur und die Temperatur des hot spot abgelesen. Die Salzbadtemperatur wurde so eingestellt und gesteuert, dass eine optimale PSA-Ausbeute und ein minimaler Phthalidanteil resultierte.

Die o-Xylol-Speisung erfolgte zu Beginn mit 80g/h und wurde dann innerhalb von 10 Tagen auf 180 g/h erhöht. Man war damit bei einer Kontaktzeit von 0,31 Sek. und einem Volumendurchsatz von 3000 (Nl Gas/l Katalysator) $\cdot h^{-1}$ angelangt.

Der Versuch wurde jeweils nach 7 Monaten abgebrochen. Vom geprüften Katalysator wurden Proben genommen und röntgenographisch untersucht. Als Vergleichsprobe diente ein Katalysatormuster, welches einer identischen Calcinierungsbehandlung unterworfen worden war.

Beispiel 1 (Vergleichsversuch)

In einem Becherglas mit Rührer und seitlichem Abfluss wurden unter Röhren 140 ml einer Vanadyloxalatlösung von ca. 18,3 % (ausgedrückt als g V_2O_5 pro 100 ml Lösung) und 512 ml H_2O gegeben. Es wurde 1,54 g KCl zugegeben und auf 40 - 50°C erhitzt. Darauf fügte man 384 g Harnstoff, 128 g Oxalsäure sowie 126 g TiO_2 in Form von Anatas hinzu und rührte 30 Minuten.

Man entnahm dann mit Hilfe der Membranpumpe 400 ml/h durch die Ablassöffnung und sprühte auf den heißen Träger wie einleitend beschrieben. Als Träger wurden 1680 g eines handelsüblichen kugelförmigen Steatitmaterials von ca. 7 mm Ø verwendet.

Es wurden so 1770 g Katalysator-Präcursor erhalten, welche im Reaktor kalziniert und anschliessend während 7 Monaten getestet wurden.

Dabei wurden die folgenden Messwerte registriert:

2550686

Testdauer (Monate)	Salzbad- temperatur (°C)	Hot Spot (°C)	Phthalid- gehalt (%)	Ausbeute Roh-PSA (Gew. %)
1	360	410	0,05	102
2	365	405	0,1	103
3	370	405	0,1	102
4	380	415	0,2	100
5	390	420	0,6	99
6	400	425	1,0	98
7	405	430	2,0	97

Die Röntgenuntersuchung zeigte beim verbrauchten Katalysator scharfe Anatas- und Rutilreflexe. Im Vergleich dazu waren beim ungebrauchten Katalysator nur die Anatasreflexe, und auch diese nur diffus sichtbar.

Der Versuch beweist, dass das TiO_2 im Katalysator im Laufe der Benützung zu einem beträchtlichen Teil von der Anatas- in die Rutilform übergegangen ist. Gleichzeitig ist noch eine Kristallitvergrösserung des Anatas erkennbar.

Beispiel 2

In einem Becherglas mit Rührer und seitlichem Ausflusshahn wie in Beispiel 1 wurden 115 ml einer Vanadyloxalatlösung von 18,3 %, ausgedrückt als V_2O_5 , und 525 ml H_2O zusammengegeben. Darauf wurde 1,26 g KCl hinzugefügt und auf $40 - 50^\circ C$ erwärmt. Unter weiterem Rühren wurden 315 g Harnstoff, 105 g Oxalsäure und 200 ml einer wässrigen Lösung von $TiCl_4$ mit einer Konzentration von 31,6 % (ausgedrückt als TiO_2 pro 100 ml Lösung) zugegeben.

709811/0932

2550686

Man erhielt eine kräftig grüne Lösung, welche man auf Raumtemperatur abkühlen liess.

Man beschichtete 1680 g Steatit-Träger wie in Beispiel 1, wobei 1772 g Katalysator-Präkursor erhalten wurden.

Beim Test im Pilot-Reaktor wurden bei gleichem o-Xyloldurchsatz wie in Beispiel 1 die folgenden Ergebnisse erhalten:

Testdauer (Monate)	Salzbad- temperatur (°C)	Hot Spot (°C)	Phthalid- gehalt (%)	Ausbeute Roh-PSA (Gew. %)
1	340	400	0,01	105
2	340	400	0,01	106
3	340	405	0,01	107
4	340	405	0,01	106
5	340	400	0,02	107
6	345	405	0,02	107
7	345	405	0,02	106

Die Röntgenuntersuchung zeigte beim getesteten Katalysator nur unscharfe Anatasreflexe; Rutilreflexe sind nicht erkennbar. Im Vergleich dazu sind die Anatasreflexe beim frischen Katalysator nur unwesentlich verschieden, indem sie noch etwas diffuser erscheinen.

Dies beweist, dass das TiO_2 im Katalysator in einer äusserst feinkristallinen Form vorliegt, wobei im Verlauf einer 7-monatigen Benützung nur ein unwesentliches Kristallwachstum feststellbar ist.

2550686

Die feinkristalline Anatasform verleiht dem Katalysator offensichtlich eine erhöhte Aktivität, welche über 7 Monate praktisch unverändert erhalten bleibt.

Beispiel 3

Der Katalysator von Beispiel 2 wurde unter erhöhter Belastung im Pilotreaktor getestet. Zu diesem Zweck wurde das Verhältnis von Luft zu o-Xylol von 29 : 1 auf 26 : 1 erniedrigt. Dabei erhielt man die folgenden Resultate:

Testdauer (Monate)	Salzbad- temperatur (°C)	Hot Spot (°C)	Phthalid- gehalt (%)	Ausbeute Roh-PSA (Gew. %)
1	345	400	0,01	105
2	345	405	0,01	106
3	345	405	0,01	106
4	350	410	0,02	106
5	350	405	0,02	105
6	350	410	0,02	106
7	350	410	0,02	106

Die Röntgenuntersuchung des benützten Katalysators ergab ein ähnlich geringes Kristallitwachstum wie beim Katalysator von Beispiel 2. Wiederum waren keine Anzeichen eines Strukturübergangs Anatas - Rutile vorhanden.

Beispiel 4

Ein kugelförmiger Aluminiumoxidträger von 7,5 mm Durchmesser wurde wie in Beispiel 2 beschichtet und unter den einleitend erwähnten allgemeinen Versuchsbedingungen getestet.

709811/0932

2550686

Die Ergebnisse waren wie folgt:

Testdauer (Monate)	Salzbad- temperatur (°C)	Hot Spot (°C)	Phthalid- gehalt (%)	Ausbeute Roh-PSA (Gew. %)
1	340	400	0,01	105
2	340	405	0,01	106
3	340	405	0,01	106
4	345	405	0,01	106
5	345	400	0,02	106
6	345	405	0,02	106
7	345	405	0,02	106

Der Katalysator zeigte bei der Röntgenuntersuchung ebenfalls nur geringes Kristallitwachstum. Die Rutillinien waren nicht sichtbar.

Die obigen Versuche zeigen, dass dank der Verwendung von gelöstem $TiCl_4$ die Aktivität und Selektivität des Katalysator über 7 Monate praktisch unverändert erhalten bleiben. Im Gegensatz dazu stellt man bei der Verwendung von Anatas in der Beschichtungsmischung eine geringere Aktivität und eine Desaktivierung des daraus hergestellten Katalysators nach 7 Monaten Versuchsdauer fest.

Die rasch abnehmende Aktivität bedingt eine höhere Salzbadtemperatur, einen leicht höheren Hot Spot und eine erhöhte Phthalidbildung. Gleichzeitig geht die PSA-Ausbeute stark zurück.

2550686

Selbstverständlich war es nicht möglich, den erfindungsgemässen Katalysator während mehreren Jahren zu testen. Jedoch lässt die geringe Änderung der Salzbadtemperatur die gleichbleibend hohe Ausbeute und die hohe Produktheit nach 7 Monaten darauf schliessen, dass die Lebensdauer der erfindungsgemässen Katalysatoren mehrere Jahre betragen wird.

Beispiel 5

In einem 2 l Becherglas mit Rührer und seitlichem Ablusshahn wurden unter Rühren 140 ml einer Vanadyloxalatlösung von 18,3 %, ausgedrückt als V_2O_5 , und 512 ml H_2O gegeben. Man erhitzte auf 40 - 50°C und fügte 384 g Harnstoff, 128 g Oxalsäure und 200 ml einer wässrigen Lösung von $TiCl_4$ (31,6 %) hinzu. Man förderte dann mit Hilfe der Membranpumpe 400 ml/h durch einen Verteiler auf den heißen Träger wie einleitend beschrieben.

Als Träger wurde ein kugelförmiges Steatitmaterial von 7 mm Ø, das mehrere Male mit heißer konzentrierter Salzsäure extrahiert wurde, verwendet.

Der beschichtete Träger wurde im Reaktor kalziniert und anschliessend während 7 Monaten geprüft. Dabei erhielt man die folgenden Ergebnisse:

709811/0932

Testdauer (Monate)	Salzbad- temperatur (°C)	Hot Spot (°C)	Phthalid- gehalt (%)	Ausbeute Roh-PSA (Gew. %)
1	360	405	0,01	105
2	360	410	0,01	106
3	360	410	0,01	107
4	360	405	0,01	106
5	365	410	0,02	107
6	365	410	0,02	107
7	370	415	0,02	106

Die Röntgenanalyse des benützten Katalysators ergab scharfe Anatasreflexe, jedoch keine Rutilreflexe.

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für Oxydationsreaktionen in der Gasphase, mit einem Gehalt an Oxiden der Metalle Ti und V, dadurch gekennzeichnet, daß man ein inertes Trägermaterial bei 200 - 300°C mit einer reduzierenden sauren wässrigen Lösung, enthaltend Titantetrachlorid und ein Salz des vierwertigen Vanadins, behandelt und anschließend zur Aktivierung auf 400 - 450°C erhitzt.
- 2) Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung ein sich bei der Beschichtung rückstandsfrei zersetzendes Bindemittel enthält.
- 3) Verfahren nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung des Trägermaterials mit der wässrigen Lösung bei 220 - 260°C erfolgt.
- 4) Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zusätzlich ein Molybdänsalz enthält.
- 5) Verfahren nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Anteile des $TiCl_4$, des Vanadinsalzes und des Molybdänsalzes in der Lösung so gewählt sind, daß in der Aktivschicht des fertigen Katalysators das Atomverhältnis von Ti zu V 2,5 bis 4,5 zu 1 und das Atomverhältnis von V zu Mo 25 bis 50 zu 1 beträgt.
- 6) Verfahren nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß diese Lösung als Bindemittel Harnstoff, Thioharnstoff und/oder eine Dicyanamidverbindung enthält.

- 7) Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung als reduzierende Substanz Glyoxal und/oder Oxalsäure enthält.
- 8) Verwendung des nach dem Verfahren gemäß Patentanspruch 1 - 7 erhaltenen Katalysators für die Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Oxydation von o-Xylol und/oder Naphthalin mit molekularem Sauerstoff enthaltenden Gasen.